



(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : B01D 65/06, C12H 1/075	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/23579 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. August 1996 (08.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00258 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Januar 1996 (23.01.96) (30) Prioritätsdaten: 195 03 060.5 1. Februar 1995 (01.02.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL-ECOLAB GMBH & CO. OHG [DE/DE]; Postfach 13 04 06, D-40554 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRACK, Ralf [DE/DE]; Humboldtstrasse 86, D-40237 Düsseldorf (DE). MAN-NERS, Helen [GB/GB]; 25 Clearbrook Close Loudwater, High Wycombe, Bucks HP13 7BQ (GB). (74) Anwalt: WILK, Hans-Christof; Henkel KGaA, TTP/Patentabteilung, D-40191 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: METHOD OF CLEANING MEMBRANE FILTERS

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSVERFAHREN FÜR MEMBRANFILTER

(57) Abstract

The invention concerns a method of cleaning beer filtration membranes and is characterized in that at least the following steps are carried out: a) treatment of the membrane with an enzyme-containing aqueous solution, β -glucanases, xylanases and cellulases being used as enzymes; b) cleaning with an acidic aqueous cleaning solution; and c) cleaning with a peroxide-containing alkaline cleaning solution.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zum Reinigen von Filtrationsmembranen für die Bierfiltration, dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest folgende Schritte ausführt: a) Behandlung der Membran mit einer enzymhaltigen wäßrigen Lösung, wobei als Enzyme β -Glucanasen, Xylanasen und Cellulasen eingesetzt werden, b) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung, c) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Reinigungsverfahren für Membranfilter"

Die Erfindung betrifft ein enzymatisches Verfahren zur Reinigung von Membranen, insbesondere von Membranen zur Mikrofiltration, die in Brauereien zur Filtration von Bier verwendet werden. Durch das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren werden Verblockungen der Membran beseitigt, so daß zur Klarfiltration von Bier auf ökonomische Weise Mikrofiltrationsmembranen verwendet werden können. Hierdurch kann die bisher übliche Filtration über Kieselgur, die nach Ende der Gebrauchsdauer als Abfall beseitigt werden muß, durch eine wesentlich abfallärmere Membranfiltration ersetzt werden.

In Brauereien werden verstärkt Membranfiltrationsanlagen zu unterschiedlichen Zwecken eingesetzt. Beispielsweise genannt seien: 1) Kaltsterilisation von Bier mit Dead-End-Mikrofiltrationsmembranen direkt vor dem Füller, 2) Aufbereitung von Heferestbier sowie Rückbier mit Cross-Flow-Mikrofiltration und 3) Klarfiltration von Bier mit Cross-Flow-Mikrofiltration anstelle der Kieselgurfiltration (befindet sich noch im Versuchsstadium).

Bisher ist es praktisch nicht möglich, die beispielsweise aus Polypropylen bestehenden Filtermaterialien so zu reinigen, daß ein

reibungsloser Betriebsablauf auf Dauer gewährleistet ist. Die Membranen unterliegen unterschiedlichen Verblockungsursachen. Zum einen bildet sich auf den Membranen eine Deckschicht, die zu Leistungsverlusten führt. Diese Deckschicht kann durch eine klassische Reinigung entfernt werden. Daneben findet aber auch zum anderen eine innere Verblockung der Membranporen statt, die bislang als irreversibel angesehen wurde. Dies äußert sich in einem kontinuierlichen Druckanstieg oder in einer Leistungsreduzierung der Membranen. Besonders bei der oben unter 3) genannten Klarfiltration fällt die mit zunehmender Membranverblockung einhergehende Produktveränderung wie beispielsweise Aufhellung des Biers und Entfernung von Aromastoffen unangenehm ins Gewicht. Die Verblockung kann aus einer sogenannten Primärverblockung bestehen, bei der Trübstoffe, Hefereste etc. auf der Membran abgelagert werden. Diese Art der Verblockung ist konventionell entfernbar. Weiterhin kann eine sogenannte Sekundärverblockung der Poren eintreten, die von Bierinhaltsstoffen hervorgerufen wird, die in den Poren der Membran adsorbieren. Hierbei kann es sich um Glucane, höhere Alkohole, Ester sowie Wachse, Polyphenole und Polysaccharide handeln. Diese Art der Porenverblockung kann nun erstmals mit dem erfindungsgemäßen Verfahren rückgängig gemacht werden.

In der Bierbrauerei ist es bekannt, soweit es nationale Regelungen erlauben, dem Bier Enzymmischungen zuzusetzen, die die Aufgabe haben, nicht stärkehaltige Polymere wie Glucan, Xylan und Cellulose abzubauen. Hierfür sind Enzymmischungen im Handel, die hauptsächlich aus B-Glucanase bestehen und Nebenaktivitäten aus Cellulase und Xylanase enthalten. Bei der Klarfiltration des Biers erhöhen solche Enzymzusätze die Filtrationsleistung und führen zu Einsparungen bei Filterhilfsmitteln. Weiterhin werden Glucan-Nachtrübungen verhindert. Zur Membranreinigung wurden derartige Enzyme noch nicht mit Erfolg eingesetzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsverfahren für Filtrationsmembranen, insbesondere für Membranen zur Mikrofiltration, bereitzustellen, mit dem die bei der Filtration von Bier auftretenden Verblockungen beseitigt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Reinigen von Filtrationsmembranen für die Bierfiltration, dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest folgende Schritte ausführt:

- a) Behandlung der Membran mit einer enzymhaltigen wäßrigen Lösung, wobei als Enzyme β -Glucanasen, Xylanasen und Cellulasen eingesetzt werden,
- b) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung,
- c) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung.

Dabei ist es vorzuziehen, vor und nach jedem der einzelnen Teilschritte mit Wasser zu spülen.

Die im Teilschritt a) einsetzbare Enzymmischung, die vorzugsweise β -Glucanasen als Hauptkomponenten und Xylanasen und Cellulasen als Nebekomponenten enthält, ist in der Brautechnik als Bierzusatz zur Verbesserung des Filtrationsverhaltens bekannt. Für den erfindungsgemäßen Einsatz zur Reinigung von Filtrationsmembranen enthält die Lösung vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Enzyme. Weiterhin ist es bevorzugt, daß die wäßrige Enzymlösung außerdem 2 bis 10 Gew.-% Alkalimetall- und/oder Ammoniumphosphate, insbesondere in der Form der Triphosphate, enthält. Weiterhin ist es vorzuziehen, daß die Enzymlösung zur Einstellung des besonders wirksamen pH-Wertes im Bereich von etwa 4 bis etwa 6 1 bis 10 Gew.-% Carbonsäuren mit nicht mehr als 10 C-Atomen enthält. Hierfür sind Hydroxycarbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und insbesondere Citronensäure und Gluconsäure bevorzugt.

Die im Teilschritt a) einsetzbare enzymhaltige wäßrige Lösung weist vorzugsweise eine Temperatur zwischen 15 und 50 °C auf, wobei die Temperatur beispielsweise bei 25 °C liegen kann. Dabei ist es in der Regel ausreichend, die Reinigungslösung etwa eine Stunde lang auf die Membran einwirken zu lassen. Bei sehr stark verblockten Membranen kann jedoch auch eine längere Einwirkungszeit, beispielsweise von bis zu einer Woche, benötigt werden. Vorzugsweise geht man in diesem Teilschritt a) so vor, daß man zunächst die Konzentratseite der Membran durch kurzzeitiges Überströmen mit der Enzymlösung von einer gebildeten Deckschicht befreit. Diese Lösung verwirft man anschließend. Danach läßt man die Membran von frischer Enzymlösung durchströmen und sie anschließend in dieser Lösung bis zum Ende der erwünschten Einwirkungszeit stehen.

Nach der Einwirkung der wäßrigen Enzymlösung wird die Membran vorzugsweise mit Wasser gespült, wonach sich der erfindungsgemäße Teilschritt b), die Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung, anschließt. Hierfür wird vorzugsweise eine saure wäßrige Reinigungslösung eingesetzt, die etwa 0,2 bis etwa 1,0 Gew.-% einer oder mehrerer Mineralsäuren enthält. Die Mineralsäuren sind vorzugsweise ausgewählt aus Salpetersäure und/oder Phosphorsäure. Geeignete Konzentrate solcher Reinigungslösungen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter dem Namen P3-ultrasil^R75 der Firma Henkel-Ecolab, Düsseldorf. Beispielsweise kann eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung dieses Handelsprodukts im Teilschritt b) eingesetzt werden. Die Temperatur dieser Reinigungslösung liegt vorzugsweise zwischen 30 und 60 °C, beispielsweise bei etwa 50 °C. Die saure wäßrige Reinigungslösung soll für einen Zeitraum zwischen 10 und 60 Minuten, beispielsweise für etwa 20 Minuten, auf die Membran einwirken.

Vorzugsweise folgt auf diesen Teilschritt wieder eine Zwischenspülung mit Wasser. Der nächste erfindungswesentliche Schritt ist c) die Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung. Dabei enthält die alkalische Reinigungslösung vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Dies kann als solches oder in Form von Wasserstoffperoxid-abspaltenden Verbindungen wie beispielsweise Percarbonaten, Perboraten, Peroxosulfaten oder Peroxodisulfaten eingesetzt werden. Dabei wird die Konzentration der Wasserstoffperoxid-abspaltenden Verbindungen so gewählt, daß sich hieraus eine rechnerische Konzentration von 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid ergibt. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid als solchem ist vorteilhaft. Als Alkalitätsträger enthält die alkalische Reinigungslösung vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, wie beispielsweise Natrium- und insbesondere Kalium-hydroxid. Der Gehalt an Alkalimetall-hydroxid kann beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% liegen. Beispielsweise genannt sei ein Gehalt an Kalium-hydroxid von 0,3 Gew.-%. Weitere bevorzugte Komponenten der alkalischen Reinigungslösung sind 0,2 bis 0,5 Gew.-% anionische, nichtionische und/oder zwitterionische Tenside. Als anionische Tenside kommen beispielsweise Alkylsulfonate mit C-Kettenlängen von 14 bis 16 in Betracht, als nichtionische Tenside vorzugsweise Ethoxylierungsprodukte von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen mit 20 bis 35 Ethylenoxidgruppen und als zwitterionische Tenside beispielsweise Cocosalkylamphocarboxypropionat in Betracht. Weiterhin enthält die alkalische Reinigungslösung vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% Chelatkomplexbildner wie beispielsweise Phosphonobutantricarbonsäure-salze und/oder Ethylendiamintetraacetat und/oder Nitrilotriacetat. Mit dieser alkalischen Reinigungslösung, die vorzugsweise eine Temperatur im Bereich zwischen 35 und 60 °C, beispielsweise 50 °C, aufweist, werden die Membranen im Teilschritt c) für eine Zeitdauer zwischen 10 und 60 Minuten, beispielsweise 20

Minuten, behandelt. Vorzugsweise schließt sich an diese Behandlung eine Spülung mit Wasser an.

Nach diesem Teilschritt c) ist das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren abgeschlossen und die Durchgängigkeit der Membran weitgehend wieder hergestellt. Um die Membranen zuverlässig tensidfrei zu waschen, ist es jedoch vorzuziehen, einen erneuten sauren Reinigungsschritt mit einer tensidfreien Reinigungslösung vorzusehen. Hierfür kann die gleiche saure Reinigungslösung wie im Teilschritt b) verwendet werden, wobei deren Konzentration im Vergleich zu der im Teilschritt b) gewählten halbiert werden kann. Zeitdauer und Temperaturen entsprechen denjenigen des Teilschritts b). Nach dieser sauren Nachbehandlung ist eine erneute Wasserspülung empfehlenswert.

Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren wurde besonders zur Reinigung von Membranen entwickelt, die zur Mikrofiltration eingesetzt werden. Die Mikrofiltration ist als typisches Membrantrennverfahren im Stand der Technik bekannt. Siehe beispielsweise: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, 1991, Band 16, SS 194 und 195. Bei der Mikrofiltration werden Membranen aus unterschiedlichen Materialien eingesetzt, die Poren im Größenbereich 0,1 bis 10 Mikrometer aufweisen und die demnach größere Partikel zurückhalten. Dieser Trennprozeß erfordert üblicherweise eine hydrostatische Druckdifferenz über die Membran in der Größenordnung 10 bis 500 kPa.

Für die Anwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens ist das Membranmaterial nicht kritisch. Beispielsweise ist das Verfahren für Membranen aus Polypropylen geeignet. Weitere mögliche Membranmaterialien sind Polysulfon, Polyethersulfon, PVDF, Polyamid und Nylon H66. Aber auch Keramikmembranen wie beispielsweise solche

aus Siliciumkarbid, Aluminiumoxid oder Titanoxid sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigen. Die Membranen können als Rohrmodule, Plattenmodule oder als Wickelmodule ausgeführt sein.

Durch das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren, das man vorzugsweise einmal täglich durchführt, können Verblockungen von Mikrofiltrationsmembranen bei der Bierfiltration verhindert bzw. rückgängig gemacht werden. Die hierdurch erzielte verlängerte Membranstandzeit erlaubt es, Mikrofiltrationsverfahren für die Klarfiltration von Bier ökonomisch vorteilhaft einzusetzen. Solche Filtrationsverfahren sind daher geeignet, die bisher übliche Filtration über Filterhilfsmittel wie beispielsweise Kieselgur, die nach Ende ihrer Gebrauchsdauer als zu entsorgender Müll anfallen, zu ersetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde an einer Mikrofiltrationsmembran aus Polypropylen in Form eines Rohrmoduls mit einer Membranfläche von 0,2 m² und 40 m² erprobt, die zuvor durch Klarfiltration von frisch gebrautem Bier zum Verblocken gebracht wurde. Dabei wurden folgende Teilschritte ausgeführt:

- 1) Ausspülen der Anlage mit Frischwasser;
- 2) Reinigung mit einer enzymhaltigen Reinigungslösung gemäß Teilschritt a) für eine Stunde bei 25 °C;
- 3) Zwischenspülung mit Wasser;
- 4) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung gemäß Teilschritt b) (P3-ultrasil^R75, Henkel-Ecolab, Düsseldorf, Ansatz 1 %ig in Wasser) für 20 Minuten bei 50 °C;
- 5) Zwischenspülung mit Wasser;
- 6) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung gemäß Teilschritt c): die wäßrige Lösung enthielt 0,14 Gew.-% H₂O₂, 0,3 Gew.-% Kaliumhydroxid, 0,1 Gew.-% Na₄-Ethylendiamintetraacetat und 0,32 Gew.-% einer

Tensidmischung aus nichtionischen, zwitterionischen und anionischen Tensiden (Ethoxylierungsprodukt von Talgfettalkohol mit ca. 30 Ethylenoxideinheiten, Cocosamphocarboxypropionat und Alkansulfonat im Gewichtsverhältnis 30 : 1 : 1), Einwirkungs-dauer 20 Minuten, Temperatur der Lösung 50 °C;

- 7) Zwischenspülung mit Wasser;
- 8) saure Nachspülung mit einer Reinigungslösung wie unter 4), jedoch mit halbierter Konzentration, Behandlungsdauer 20 Minuten, Temperatur der Lösung 50 °C,
- 9) Nachspülen mit Wasser.

Nach dieser Reinigungsfolge war die ursprüngliche Durchlässigkeit der Membran wieder hergestellt. Vergleichsversuche, in denen der erfindungsgemäße Teilschritt a) weggelassen oder mit anderen Enzymmischungen, die keine β -Glucanasen, Xylanasen und Cellulasen enthielten, führten nicht zu einer Aufhebung der Membranverblockung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Filtrationsmembranen für die Bierfiltration, dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest folgende Schritte ausführt:
 - a) Behandlung der Membran mit einer enzymhaltigen wäßrigen Lösung, wobei als Enzyme β -Glucanasen, Xylanasen und Cellulasen eingesetzt werden,
 - b) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung,
 - c) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und nach den Teilschritten a), b) und c) mit Wasser spült.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Enzymlösung im Teilschritt a) 0,5 bis 3 Gew.-% Enzyme enthält, wobei β -Glucanasen die Hauptkomponenten, Xylanasen und Cellulasen NebenkompONENTEN darstellen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Enzymlösung 2 bis 10 Gew.-% Alkalimetall- und/oder Ammoniumphosphate und 1 bis 10 Gew.-% Carbonsäuren mit nicht mehr als 10 C-Atomen enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die saure wäßrige Reinigungslösung im

Teilschritt b) 0,2 bis 1,0 Gew.-% einer oder mehrerer Mineralsäuren enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralsäuren ausgewählt sind aus Salpetersäure und/oder Phosphorsäure.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die peroxidhaltige alkalische Reinigungslösung im Teilschritt c) 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid als solchem oder in Form einer Wasserstoffperoxid-ablesplattendenden Verbindung, 0,2 bis 0,5 Gew.-% anionische, nichtionische und/oder zwitterionische Tenside und 0,02 bis 0,3 Gew.-% Chelatkomplexbildner enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach der alkalischen Reinigung des Teilschritts c) mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser eine erneute saure Reinigung erfolgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu reinigenden Membranen um Mikrofiltrationsmembranen handelt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Membranen aus Polypropylen handelt.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D65/06 C12H1/075

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D C12H C11D C12M C12G A23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 00333 (HENKEL) 10 January 1991 see abstract; claims 1,3,7,9 see page 1, line 1 - page 3, line 6 see page 5, line 1 - line 2 see page 5, paragraph 3 - page 6, last line see example 2	1,2,4,9
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2, no. 46 (C-77), 28 March 1978 & JP,A,53 001178 (DAICEL KK), 7 January 1978, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 7807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 78-13318a see abstract --- -/--	1,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 1996

Date of mailing of the international search report

20.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoornaert, P

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 660 211 (SOC. DES CERAMIQUES TECHNIQUES) 4 October 1991 see abstract see page 1, line 1 - page 3, line 33 see example 1 ---	1,2,5,6, 8,9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 90 (C [0691] , 20 February 1990 & JP,A,01 304007 (YUHHOO CHEM KK), 7 December 1989, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 9004 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 90-026200 see abstract & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 8, 20 August 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 62166, "Agents for washing ion exchange membranes" see abstract ---	1,3
A	DATABASE WPI Week 7651 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 76-95160x XP002004914 & JP,A,51 125 958 (EBARA INFILCO CO) , 3 November 1976 see abstract ---	1,5
A	DESALINATION, vol. 71, no. 3, March 1989, AMSTERDAM, NL, pages 325-335, XP000087751 GUN TRÄGARDH: "Membrane Cleaning" see abstract see page 329, line 3 - page 333 ---	1,2,5-9
A	FOOD TECHNOLOGY, vol. 47, no. 5, May 1993, CHICAGO, US, pages 104-108, XP000373050 K. M. REISTERER: "Mapping Protein Foulants on Polysulfone Membranes Using Microspectrophotometry" see table 1 -----	1,2,5-7

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9100333	10-01-91	DE-A- 3921839	17-01-91
		DE-D- 59005691	16-06-94
		EP-A- 0482046	29-04-92
		ES-T- 2052262	01-07-94
		JP-T- 4506475	12-11-92

FR-A-2660211	04-10-91	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D65/06 C12H1/075

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 B01D C12H C11D C12M C12G A23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 00333 (HENKEL) 10.Januar 1991 siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1,3,7,9 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 6 siehe Seite 5, Zeile 1 - Zeile 2 siehe Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, letzte Zeile siehe Beispiel 2	1,2,4,9
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2, no. 46 (C-77), 28.März 1978 & JP,A,53 001178 (DAICEL KK), 7.Januar 1978, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Section Ch, Week 7807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 78-13318a siehe Zusammenfassung --- -/-	1,7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6.Juni 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20-06-1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoornaert, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 660 211 (SOC. DES CERAMIQUES TECHNIQUES) 4.Oktober 1991 siehe Zusammenfassung siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 33 siehe Beispiel 1 ---	1,2,5,6, 8,9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 90 (C [0691] , 20.Februar 1990 & JP,A,01 304007 (YUHHOO CHEM KK), 7.Dezember 1989, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Section Ch, Week 9004 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 90-026200 siehe Zusammenfassung & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 8, 20.August 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 62166, "Agents for washing ion exchange membranes" siehe Zusammenfassung ---	1,3
A	DATABASE WPI Week 7651 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 76-95160x XP002004914 & JP,A,51 125 958 (EBARA INFILCO CO) , 3.November 1976 siehe Zusammenfassung ---	1,5
A	DESALINATION, Bd. 71, Nr. 3, März 1989, AMSTERDAM, NL, Seiten 325-335, XP000087751 GUN TRÄGARDH: "Membrane Cleaning" siehe Zusammenfassung siehe Seite 329, Zeile 3 - Seite 333 ---	1,2,5-9
A	FOOD TECHNOLOGY, Bd. 47, Nr. 5, Mai 1993, CHICAGO, US, Seiten 104-108, XP000373050 K. M. REISTERER: "Mapping Protein Foulants on Polysulfone Membranes Using Microspectrophotometry" siehe Tabelle 1 -----	1,2,5-7

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9100333	10-01-91	DE-A- 3921839	17-01-91
		DE-D- 59005691	16-06-94
		EP-A- 0482046	29-04-92
		ES-T- 2052262	01-07-94
		JP-T- 4506475	12-11-92

FR-A-2660211	04-10-91	KEINE	
